

PCT

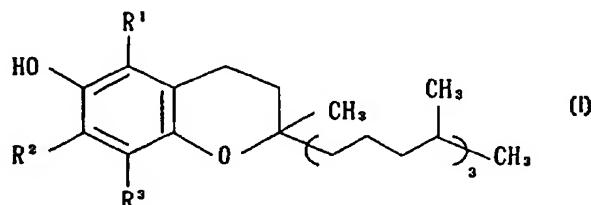
世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C08K 5/15, C08L 101/00, C08K 5/13, 5/3492, 5/521		A1	(11) 国際公開番号 WO00/00540 (43) 国際公開日 2000年1月6日(06.01.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/05829			(81) 指定国 CN, ID, JP, KR, SG, US, 欧州特許(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)
(22) 国際出願日 1998年12月21日(21.12.98)			添付公開書類 国際調査報告書
(30) 優先権データ 特願平10/181174	1998年6月26日(26.06.98)	JP	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 吉富ファインケミカル株式会社 (YOSHITOMI FINE CHEMICALS, LTD.)[JP/JP] 〒541-0046 大阪府大阪市中央区平野町二丁目6番9号 Osaka, (JP)			
(72) 発明者 ; および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 井上 健(INOUE, Takeshi)[JP/JP] 堀江松一(HORIE, Shoichi)[JP/JP] 〒871-8550 福岡県築上郡吉富町大字小祝955番地 吉富ファインケミカル株式会社 研究所内 Fukuoka, (JP)			
(74) 代理人 弁理士 高島 一(TAKASHIMA, Hajime) 〒541-0046 大阪府大阪市中央区平野町三丁目3番9号 (湯木ビル) Osaka, (JP)			

(54)Title: STABILIZER CONTAINING VITAMIN E FOR ORGANIC POLYMERIC MATERIAL

(54)発明の名称 ビタミンE含有有機高分子材料用安定剤



(57) Abstract

A stabilizer composition for organic polymeric materials which comprises a compound represented by general formula (1) (wherein R¹, R², and R³ are the same or different and each represents hydrogen or methyl), a phenolic antioxidant, and a phosphorus compound antioxidant, wherein the compound represented by formula (1) is contained in a specific amount relative to the sum of the three ingredients. By using the composition as a stabilizer for an organic polymeric material, a stabilized organic polymeric material can be provided which is excellent in heat resistance and especially in processing stability.

AN 2000-126775 [11] WPIDS
CR 1999-287731 [22]; 1999-633989 [53]
DNC C2000-038694

TI Stabilizer composition containing vitamin E for organic polymer material.
DC A60 E13
IN HORIE, S; INOUE, T
PA (YOSH) YOSHITOMI FINE CHEM LTD
CYC 24

PI WO 2000000540 A1 20000106 (200011)* JA 54p

RW: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE
W: CN ID JP KR SG US

JP 2000557298 X 20010904 (200165)

ADT WO 2000000540 A1 WO 1998-JP5829 19981221; JP 2000557298 X WO 1998-JP5829
19981221, JP 2000-557298 19981221

FDT JP 2000557298 X Based on WO 200000540

PRAI JP 1998-181174 19980626

AN 2000-126775 [11] WPIDS

CR 1999-287731 [22]; 1999-633989 [53]

AB WO 200000540 A UPAB: 20011108

NOVELTY – A stabilizer composition for organic polymeric materials
comprises a vitamin E derivative (1), a phenolic antioxidant and a
phosphorus antioxidant.

DETAILED DESCRIPTION – A stabilizer composition for organic polymeric
materials comprises a vitamin E derivative represented by general formula
(1), a phenolic antioxidant and a phosphorus antioxidant.

R1, R2, R3 = H or CH₃

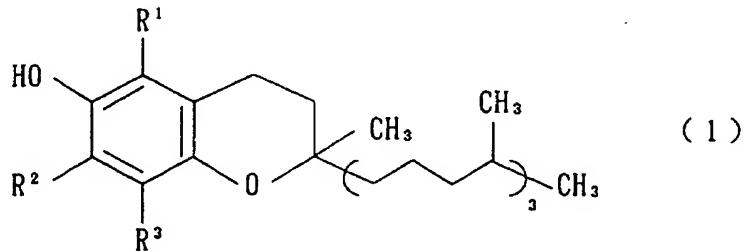
The content of compound (1) is 0.5 approx. 5.5 wt%. The total
amount of the phenolic antioxidant and the phosphorus antioxidant is 99.5
approx. 94.5 wt%.

USE – The stabilizer is used for stabilizing all kinds of organic
polymers such as natural and synthetic polymers, oils/fats, lubricating
oils, machine oils etc.

ADVANTAGE – The stabilizer provides excellent heat resistance and
processing stability to organic polymers.

(57)要約

本発明は、一般式(1)



(R¹、R²およびR³は、同一または異なっていてもよく、水素原子またはメチル基を示す。)により表される化合物とフェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤とを含有し、これらの総量に対して一般式(1)により表される化合物を特定の割合で含有する有機高分子材料用安定剤組成物に関する。本発明の安定剤組成物を有機高分子材料の安定剤として使用することにより、耐熱性に加えて、特に加工安定性に優れた安定化された有機高分子材料を提供することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スードーン
AM	アルゼンチン	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	S1	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英國	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルク	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジ兰
BF	ブルギナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴー
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサオ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア	共和国		TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダッド・トバゴ
CG	コンゴー	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジニル	VN	ヴィエトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YC	ヨーロースラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノールウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	國	RO	ルーマニア		

明 細 書
ビタミンE含有有機高分子材料用安定剤
技術分野

本発明は安定化された有機材料組成物に関する。更に詳しくは、酸化、熱、光により劣化を起こす有機高分子材料に対して、加工時および使用時に熱履歴を受けても、物性変化や外観変化などの品質低下を起こしにくい安定化された有機高分子材料組成物ならびに有機高分子材料用安定剤に関する。

背景技術

天然高分子、合成高分子、油脂、潤滑油、作動油などの有機化合物よりなる有機高分子材料は、酸化、熱、光などにより劣化を受けて有用性を減じるので、種々の酸化防止剤とよばれる安定剤が研究開発されて、これら有機高分子に添加し、劣化を受けにくい有機高分子材料組成物を得ている。これらの酸化防止剤安定剤は、1930年代にはフェノール系化合物が、1940年代にはリン系化合物が研究開発され、その後も色々な種類の酸化防止剤が開発され、現在も用途に応じて多種類の酸化防止剤が広く用いられており、特に幾つかの酸化防止剤は非常に広範囲に用いられている。

また、異なった効果を同時に発現させたり、相乗効果を得るために、複数の種類の酸化防止剤を組み合せて使用することも広く行なわれている。例えば、フェノール系酸化防止剤にリン系酸化防止剤を添加することにより着色を改善することなどが行なわれている。

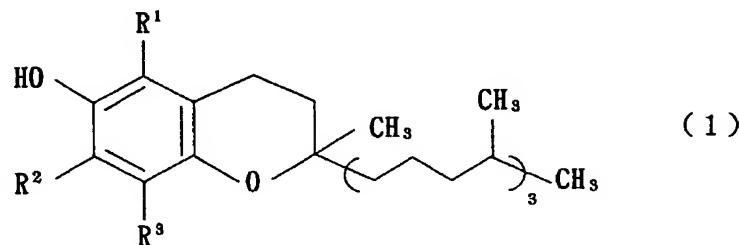
ところで、1980年代にはフェノール系酸化防止剤の衛生上あるいは安全性上の問題からより安全性が高い化合物が求められ、フェノール系酸化防止剤の代替として天然物由来のビタミンEやビタミンEに類似の構造をもつ6-ヒドロキシクロマン化合物が提案され、フェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤とを併せて配合する替わりに、6-ヒドロキシクロマン化合物とリン系酸化防止剤とを併せて配合した有機高分子材料組成物について提案された。これらフェノール系酸化防止剤は一次酸化防止剤であり、リン系酸化防止剤は二次酸化防止剤であ

るという双方が異なった作用を示すという観点から併用されているものであるが、その配合比は通例、フェノール系酸化防止剤に対してリン系酸化防止剤が同量程度から数倍程度と記載されたものが多く、実施例についても特定の割合のみ記載されているものが殆どである。また、6-ヒドロキシクロマン化合物を一次酸化防止剤として含有する組成物は、着色性の問題が解決されていないことから酸化防止剤として広く使用されるには至っていない。

近年、3-アリールベンゾフラノン化合物がリン系酸化防止剤やフェノール系酸化防止剤の相乗化剤として開発されているが、さらに効果があるものが求められている。

上記に示した従来技術について、文献名を挙げて、詳しく説明する。

本発明における有機高分子材料用安定剤の必須構成成分の一つである一般式(1)



(R¹、R²およびR³は、同一または異なっていてもよく、水素原子またはメチル基を示す。)に示される化合物は、油脂及びポリオレフィンなどの酸化防止剤として広く知られている化合物である。

また、特開昭60-72980号公報には、6-ヒドロキシクロマン誘導体を有機物質に対し約0.001重量%～約5重量%配合する有機物質の安定化剤について記載されているが、実施例には0.01重量%配合した例のみが記載されており、また他の成分との併用についても、何等記載されておらず、加工安定性についても何等記載も示唆もされていない。

特開平3-41135号公報には、ポリオレフィンと、無機充填剤と、滑剤および／または帶電防止剤に、ポリオレフィン100重量部に対して0.01重量

部～2.0重量部の6-ヒドロキシクロマン化合物を含有する臭気の改善された食品容器についての記載がある。

本発明における有機高分子材料用安定剤のもう一つの必須構成成分であるフェノール系酸化防止剤は、有機高分子の酸化防止剤としてよく知られており、今日、汎用の酸化防止剤として用いられている。

本発明における有機高分子材料用安定剤の構成成分として用いられるリン系酸化防止剤は、有機高分子の酸化防止剤としてよく知られている。例えば、ホスファイト化合物やホスホナイト化合物は、合成樹脂の加工時の安定化剤として、ヒンダードフェノール化合物と併用して使用され、特公昭56-5417号、特公昭56-32339号などの公報に記載されており、今日、汎用の酸化防止剤として用いられている。

次に、6-ヒドロキシクロマン化合物と他の酸化防止剤とを併せて配合する従来技術について説明する。

特開昭49-112944号公報には、ポリオレフィンに、ビタミンE誘導体を約0.005重量%～約5重量%配合する組成物が記載されている。また、ビタミンE誘導体と、硫黄系酸化防止剤であるチオジアルカン酸エステル類とを組み合わせて配合することにより相乗効果が認められ、より安定化されること、さらにホスファイト類と組み合わせて配合することにより同様に相乗効果が認められ、ポリオレフィン類をより安定化できることが記載されているが、実施例には0.1重量%配合した例のみが記載されており、また他の成分と併用する場合、酸化防止剤の総量に対し6-ヒドロキシクロマンを30重量%以上添加された例のみが記載されている。また、加工安定性については何等記載も示唆もされていない。

特開昭54-55043号公報には、ビタミンEとトリス(ノニルフェニル)ホスファイトなどを配合した加工安定性および色相の優れたポリオレフィン配合物について記載があり、ポリオレフィン100重量部に対し、ビタミンEを0.005～0.5重量部、ホスファイト化合物を0.005～0.5重量部配合

したポリオレフィン組成物について記載されている。

また、本公報の実施例には、ポリプロピレン 100 重量部に対し、ビタミン E を 0.03 重量部と、3 種類のホスファイト化合物を 0.05 または 0.1 重量部と、フェノール系酸化防止剤である 2,6-ジ第3級ブチル-p-クレゾールを 0.01 重量部とを配合した樹脂を用い、その黄色度変化量について記載されている。

また、他の安定剤、たとえばテトラキス [メチレン - 3 - (3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタンなどのフェノール系酸化防止剤と併用する場合には、相乗効果が認められることがあることが記載されているが、具体的にはその条件について何等記載されていない。

特開昭 62-86036 号公報にも、ビタミン E と特定のリン系酸化防止剤であるトリス (2,4-ジ-第3級ブチルフェニル) ホスファイトやビス (2,4-ジ-第3級ブチルフェニル) ペンタエリスリトール-ジホスファイトなどについて、特開昭 54-55043 号と同様のことが記載されている。

特公平 4-69657 号公報には、6-ヒドロキシクロマン化合物とテトラキス (2,4-ジ-第3級ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレン-ジホスファイトをそれぞれ 0.01 ~ 1 重量% 配合したポリオレフィン組成物について記載されているが、これらの配合比については、特に記載がなく、実施例にもこれらの配合比が 1 : 1 の例が記載されているのみである。

特開平 8-245830 号公報には、 α -トコフェロール、グリセロール、グリセリド界面活性剤、ポリエチレングリコールからなる α -トコフェロール溶液と、テトラキス [メチレン - (3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタンなどのフェノール系酸化防止剤を含む組成物が、着色性を解決する安定剤組成物が記載されているが、これら酸化防止剤に対する 6-ヒドロキシクロマン化合物である α -トコフェロールの割合は 20 重量% 以上の場合について記載されている。

特表平 6-504812 号公報には、ポリエーテルの酸化を抑制するために、

ポリエーテルの重量を基準として50～1000 ppm、特に好ましくは50～200 ppmの6-ヒドロキシクロマン化合物を配合することが記載されている。また、さらに追加のフェノール系酸化防止剤であるヒンダードフェノールを、ポリエーテルの重量を基準として100～2000 ppm、リン系酸化防止剤である有機亜リン酸を、ポリエーテルの重量を基準として20～2000 ppmを添加することができるとも記載されている。また、好ましい酸化防止組成物として、6-ヒドロキシクロマンであるトコフェロール1重量部あたり約0.5～5重量部のヒンダードフェノールや0.5～3重量部の亜リン酸を含むことが記載されている。これらからみると、これらの酸化防止剤の総量に対する、6-ヒドロキシクロマン化合物の割合の上限は50%、下限は約11%と換算でき、また実施例には、この割合が33重量%や20重量%の場合について記載されている。

特開昭61-32342号公報には、ポリオレフィンに、6-ヒドロキシクロマン誘導体であるビタミンEと、リン系酸化防止剤である特定のホスファイトを併用することにより安定性および色相の優れたポリオレフィン配合物が記載されている。これらの配合量について、ポリオレフィン100重量部に対して、ビタミンEを0.005重量部～0.5重量部、ホスファイトを0.005重量部～0.5重量部、さらにフェノール系酸化防止剤を0.01重量部～1重量部、配合することも記載されているが、これらの配合比について何等記載や示唆がなく、また実施例にはこれらの酸化防止剤の総量に対して、ビタミンEを約21重量%～約38重量%含有する例について記載されている。

特開昭63-105060号または米国特許4806580号公報には、ビタミンEを含むクロマン誘導体1重量部と、特定のリン系酸化防止剤を5～14重量部とを含有する変色に対しより安定化された合成樹脂用安定剤組成物について記載されている。明細書2頁左下欄には、衛生上の問題からフェノール系酸化防止剤の代替として、天然物由来のビタミンEや6-ヒドロキシクロマン誘導体を用いるという背景が記載されている。ところで、上記配合比を換算すると、ビタ

ミンEを含む6-ヒドロキシクロマン化合物とリン系酸化防止剤との総量に対して、ビタミンEを含む6-ヒドロキシクロマン誘導体を約6.7重量%～約16.7重量%含有することである。また実施例には、上記範囲が記載され、比較例には上記配合比が1:15、1:16の組成物が記載されている。この比較例の配合比を、ビタミンEを含む6-ヒドロキシクロマン化合物とリン系酸化防止剤との総量に対して、ビタミンEを含む6-ヒドロキシクロマン誘導体の割合に換算するとそれぞれ約6.3重量%、約5.9重量%の場合について記載されている。

特表平6-504577号公報には、ビタミンEを含むクロマン化合物と特定のリン系化合物及びグリセロールなどのポリヒドロキシ化合物による耐放射線用樹脂組成物についての記載がある。6-ヒドロキシクロマン化合物に対する特定のリン系化合物との配合比は、0.5～20、好ましくは1～10、さらに好ましくは1～5、最も好ましくは4と記載されている。また実施例には、この配合比が1、2、4、と9の例が記載されている。この配合比を換算すると、6-ヒドロキシクロマン化合物とリン系酸化防止剤との総量に対して、6-ヒドロキシクロマン誘導体が、約6.7重量%～約4.76重量%、好ましくは5.0重量%～約9.52重量%、さらに好ましくは5.0重量%～16.7重量%、最も好ましくは2.0重量%と記載されており、実施例には、5.0重量%、33.3重量%、20.0重量%、10.0重量%の例が記載されている。

しかし、これら公報に記載された発明の内容は、「ビタミンEを含むクロマン化合物が樹脂を着色させるけれども優れた酸化防止剤あるいは加工安定剤である」ために、他の酸化防止剤を併用してその着色を防止するか、着色が生じない程度の少量のビタミンEを含むクロマン化合物を使用するかにより問題を解決しようとするものである。

したがって、ビタミンEとの記載もフェノール系酸化防止剤の一例として記載されており、その添加量は通常フェノール系酸化防止剤と同様に、樹脂に対して0.005重量部～0.5重量部などの配合量を特徴としているものである。

また、加工安定性について記載されたものであっても、有機高分子に配合される酸化防止剤の総量に対して、6-ヒドロキシクロマン化合物の割合は、通例50重量%～10重量%の例が多く記載されているとともに、6-ヒドロキシクロマン化合物とフェノール系酸化防止剤とを併せて使用する例、さらに、6-ヒドロキシクロマン化合物とリン系酸化防止剤とフェノール系酸化防止剤との3者を併せて使用する例についての具体的な記載はない。

また、特開昭63-105060号（米国特許4806580号）公報に記載のビタミンEおよびトリス（2,4-ジ第3級ブチルフェニル）ホスファイトとテトラキス（2,4-ジ第3級ブチルフェニル）-4,4'-ビフェニレンジホスホナイトとの特定のリン系化合物を含有する合成樹脂用の安定化組成物では、これら酸化防止剤の総量に対するビタミンEの割合は6.7重量%～16.7重量%であり、これは本願の発明組成物とはビタミンEの割合の点で且つ構成成分の点で異なるものである。

ところで、特開平7-233160号公報の段落番号0226に記載された実施例14に本発明と同様な目的で使用することができる3-(3,4-ジメチルフェニル)-5,7-ジ第3級ブチル-3H-ベンゾフラン-2-オン(同出願では、化合物103と表記)が記載されている。1997年2月23日~26日に米国テキサス州ヒューストンにて行われたポリオレフィンに関する国際会議(Polyolefins X international conference)にて発表されたポリマー安定化による飛躍的な進歩(A major breakthrough in polymer stabilization)と題するC. Krohnkeによる講演の資料にも記載されており、フェノール系酸化防止剤やリン系酸化防止剤の相乗化剤として記載されている。しかしながら、この相乗化効果については、満足できるものではなく、さらに効果のある相乗化剤が求められている。

また、最近は高速成型のための成型温度の高温化やエンジニアリングプラスチック等とのアロイによる高温成型などのため、更に耐熱性に加えて、加工安定性に対して効果のある優れた酸化防止剤の要求が高まってきており、これら公知の

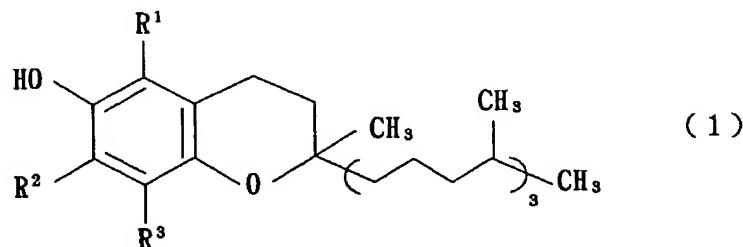
安定化組成物はその目的のためにはいまだ十分に満足されるものではない。また、耐熱性に加えて、加工安定性に対して、少量の添加であっても効果のある酸化防止剤の要求も高まっている。

従って本発明の目的は、着色防止性を維持し、さらに耐熱性および少量で加工安定性に対して効果のある優れた酸化防止剤を提供することにある。

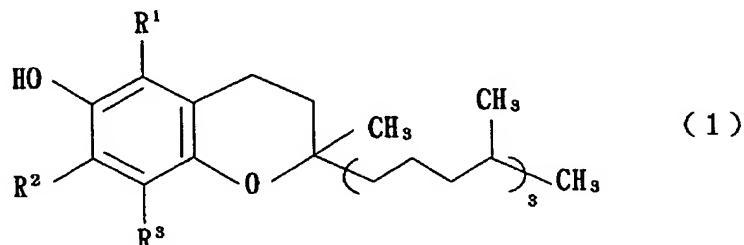
発明の開示

すなわち、本発明は以下のとおりである。

[1] : 一般式 (1)

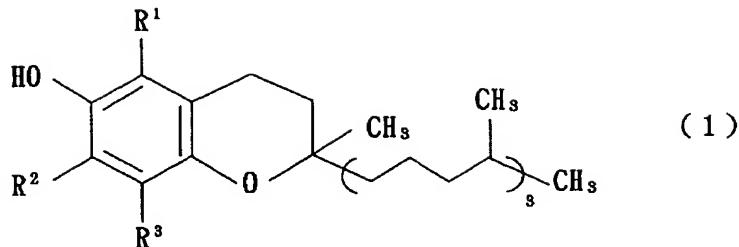


(R¹、R² および R³ は、同一または異なっていてもよく、水素原子またはメチル基を示す。) により表される化合物とフェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤とを含有し、これらの総量に対して一般式 (1)



により表される化合物を 0. 5 ~ 5. 5 重量%、フェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤との総量を 9. 9. 5 ~ 9. 4. 5 重量% の割合で含有することを特徴とする有機高分子材料用安定剤組成物。

[2] : 一般式 (1)



(R¹、R²およびR³は、同一または異なっていてもよく、水素原子またはメチル基を示す。)により表される化合物の割合が1.0～4.5重量%である〔1〕に記載の有機高分子材料用安定剤組成物。

〔3〕：フェノール系酸化防止剤の配合量とリン系酸化防止剤の配合量との重量比が1:0.2～1:5であることを特徴とする〔1〕または〔2〕に記載の有機高分子材料用安定剤組成物。

〔4〕：フェノール系酸化防止剤が、

n-オクタデシル・3-(4-ヒドロキシー-3,5-ジ第3級ブチルフェニル)プロピオネート、

テトラキス[3-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシメチル]メタン、

1,3,5-トリス(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、および

1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンからなる群より選ばれた少なくとも1種であり、

リン系酸化防止剤が、

トリス(2,4-ジ第3級ブチルフェニル)ホスファイト、

テトラキス(2,4-ジ第3級ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスホナイト、

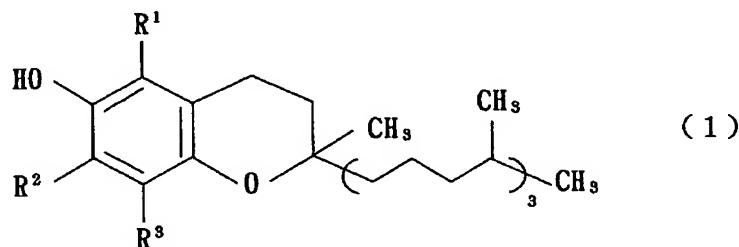
テトラキス(2,4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスホナイト、

ビス（2, 4-ジ第3級ブチル）ペンタエリスリトールジホスファイト、
 ビス（2, 6-ジ第3級ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトール
 ジホスファイト、
 2, 2'-メチレンビス（4, 6-ジ第3級ブチルフェニル）-2-エチルヘ
 キシルホスファイト、
 ビス-[2-メチル-4, 6-ビス（1, 1-ジメチルエチル）フェニル]エ
 チルホスファイト、および
 2, 2', 2"-ニトリロ[トリエチルトリス（3, 3', 5, 5'-テトラ
 -第3級ブチル-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル）ホスファイト]から
 なる群より選ばれた少なくとも1種である〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の
 有機高分子材料用安定剤組成物。

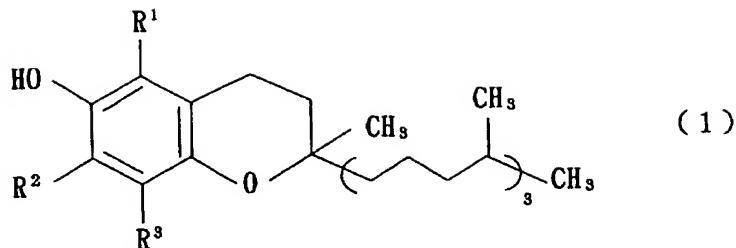
〔5〕：有機高分子に、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の有機高分子材料用安
 定剤組成物を配合してなることを特徴とする安定化された有機高分子材料。

〔6〕：〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の有機高分子材料用安定剤組成物と、
 さらに硫黄系酸化防止剤および／または光安定剤とを配合してなる〔5〕に記載
 の有機高分子材料。

〔7〕：有機高分子に、一般式（1）

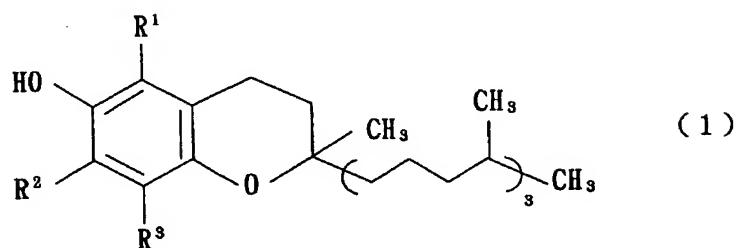


(R¹、R² および R³ は、同一または異なっていてもよく、水素原子またはメチル基を示す。)により表される化合物とフェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤とを含有させた有機高分子材料であって、有機高分子材料 100 重量部に
 対して、一般式（1）



(R¹、R²およびR³は、同一または異なっていてもよく、水素原子またはメチル基を示す。)により表される化合物を0.0005～0.025重量部の範囲で配合することを特徴とする有機高分子材料。

[8] :一般式(1)



(R¹、R²およびR³は、同一または異なっていてもよく、水素原子またはメチル基を示す。)により表される化合物の配合量の割合が0.001～0.005重量部の範囲である[7]に記載の有機高分子材料。

[9] : フェノール系酸化防止剤の配合量とリン系酸化防止剤の配合量との重量比が1:0.2～1:5であることを特徴とする[7]または[8]に記載の有機高分子材料。

[10] : フェノール系酸化防止剤が、

n-オクタデシル・3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ第3級ブチルフェニル)プロピオネート、

テトラキス[3-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシメチル]メタン、

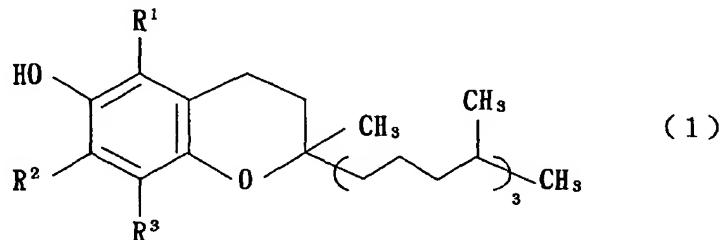
1,3,5-トリス(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イ

ソシアヌレート、および
1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンからなる群より選ばれた少なくとも1種であり、
リン系酸化防止剤が、
トリス(2, 4-ジ第3級ブチルフェニル)ホスファイト、
テトラキス(2, 4-ジ第3級ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、
テトラキス(2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、
ビス(2, 4-ジ第3級ブチル)ペンタエリスリトールジホスファイト、
ビス(2, 6-ジ第3級ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、
2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第3級ブチルフェニル)-2-エチルヘキシリホスファイト、
ビス-[2-メチル-4, 6-ビス(1, 1-ジメチルエチル)フェニル]エチルホスファイト、および
2, 2', 2"-ニトリロ[トリエチルトリス(3, 3', 5, 5'-テトラ-第3級ブチル-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル)ホスファイト]からなる群より選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする[7]～[9]のいずれかに記載の安定化された有機高分子材料。
[11]：有機高分子が、合成樹脂である[7]～[10]のいずれかに記載の安定化された有機高分子材料。
[12]：有機高分子が、ポリオレフィン系樹脂である[7]～[10]のいずれかに記載の安定化された有機高分子材料。
[13]：有機高分子が、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂とポリプロピレン系樹脂との混和物または相溶性重合体、ポリエチ

レン系樹脂および／またはポリプロピレン系樹脂を含む相溶性重合体、エチレン－酢酸ビニル共重合体、またはエチレン－プロピレン共重合体である〔7〕～〔10〕のいずれかに記載の安定化された有機高分子材料。

〔14〕：さらに硫黄系酸化防止剤および／または光安定剤とを配合してなる〔7〕～〔10〕のいずれかに記載の安定化された有機高分子材料。

すなわち、本発明は、合成樹脂などの有機高分子に対して、通常使用する汎用のフェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤に加えて、一般式（1）



(R¹、R²およびR³は、同一または異なっていてもよく、水素原子またはメチル基を示す。)により表される化合物を極めて少量配合することにより、加工安定性のよい有機高分子材料を得ることができることに関する。

ここで、極めて少量とは、有機高分子材料100重量部に対し、0.0005～0.025重量部、好ましくは0.001～0.005重量部の割合や、汎用のフェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤と一般式（1）で表される化合物の総量に対して、一般式（1）により表される化合物が0.5～5.5重量%、好ましくは1.0～4.5重量%の割合で含有されているという程度の量である。

本発明組成物であって、汎用のフェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤と一般式（1）で表される化合物の総量に対して、一般式（1）により表される化合物が5.5重量%を超えると樹脂の着色に加え固状で取り扱いやすい安定剤組成物にはなり難く、一般式（1）により表される化合物が0.5重量%未満では満足する効力を示さない。

また、汎用のフェノール系酸化防止剤／リン系酸化防止剤との重量比が5を超

えると着色防止性を維持できず、0.2未満であれば満足する加工安定性を示さない。この比率が1:0.2~1:5である場合が好ましい。

特開平8-245830号、特表平6-504577号公報には、フェノール系酸化防止剤（ビタミンEは除く）やリン系酸化防止剤を添加せず、グリセロールなど他の化合物を用いて少量のビタミンEを含む組成物でフェノール系酸化防止剤やリン系酸化防止剤のもつ問題が解決できることが記載されている。しかしながら、これらの記載は、本発明の目的である通常加工安定性においてフェノール系酸化防止剤と相乗効果のあるリン系酸化防止剤に加えて極めて少量の一般式（1）で表される化合物を加工安定性効力増強剤として含む安定剤組成物を用いることにより、フェノール系酸化防止剤のもつ耐熱性やリン系酸化防止剤のもつ着色防止性を維持しつつ、飛躍的な加工安定性を増強させることは異なるものである。

一般式（1）に含まれる化合物としては以下のものが挙げられる。

α -トコフェロール（R¹、R²、R³ともにメチル基）

β -トコフェロール（R²は水素原子、R¹、R³はメチル基）

γ -トコフェロール（R¹は水素原子、R²、R³はメチル基）

δ -トコフェロール（R¹、R²は水素原子、R³はメチル基）

トコール（R¹、R²、R³はともに水素原子）

本発明組成物により安定化される合成樹脂としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などの樹脂が挙げられる。

熱可塑性樹脂としては、例えばオレフィン系樹脂、含ハロゲン系重合体、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリエチレンオキシド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリウレタン樹脂、石油樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ビニルアセタール樹脂、纖維素（セルロース）系樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリオキシベンゾイル樹脂、ポリイミド樹

脂、ポリマレイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアリレート樹脂、フッ素樹脂、アイオノマー、熱可塑性エラストマーなどが挙げられ、これらの混合物を使用することもできる。

前記オレフィン系樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリペンテン、ポリ-3-メチルブチレンなどの炭素数2～8の α -オレフィン単独重合体；エチレン・プロピレンランダム共重合体、エチレン・プロピレンブロック共重合体、エチレン・ブテン-1ランダム共重合体、プロピレン・エチレン・ブテン-1ランダム共重合体などの α -オレフィン共重合体；無水マレイン酸変性ポリプロピレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体などの α -オレフィンと他の单量体との共重合体などが挙げられ、これらの2種類以上または、これらと他の相溶性重合体との混合物を使用することもできる。

これらのオレフィン系樹脂は重合後、触媒残渣を除去する工程を入れた僅かに精製処理を行ったものや、比較的高度に精製したもののはかに、高活性触媒を用いる、触媒除去工程を経ていないか、または簡略化して得られる触媒残渣を含有するオレフィン系樹脂、特に、ハロゲン含有マグネシウム化合物を触媒担体とするチーグラー型触媒やクロム系触媒を用いて得られ、未だ触媒残留物除去工程を経ていない結晶性オレフィン系樹脂であってもよい（特公昭62-4418号公報、特公平3-56245号公報、米国特許4115639号明細書参照）。さらに、メタロセン系シングルサイト触媒によって得られる分子量分布の非常に狭いオレフィン系樹脂であってもよい（ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス・ポリマー・ケミストリー・エディション（Journal of Polymer Science. Polymer Chemistry Edition）第23巻、2151頁（1985年））。

前記含ハロゲン系重合体としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、塩化ビニル・アクリル酸アル

キルエスチル共重合体、塩素化ポリエチレンなどが挙げられる。

前記スチレン系樹脂としては、例えば、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、スチレン・アクリロニトリル共重合体、スチレン・MMA共重合体、A B S樹脂、A E S樹脂、A C S樹脂、A A S樹脂、E E S樹脂など、およびこれらの混合物などが挙げられる。

前記アクリル系樹脂としては、例えば、ポリアクリレート、ポリメタクリレートなどが挙げられる。

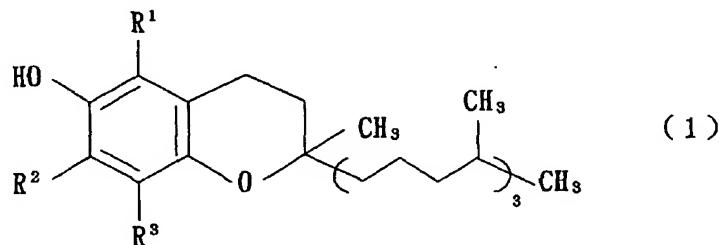
前記熱可塑性ポリエスチル樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどが挙げられる。

前記ポリアミド樹脂としては、例えば、ナイロン4、ナイロン6、ナイロン4・6、ナイロン6・6、ナイロン6・10、ナイロン7、ナイロン8、ナイロン12、ナイロン6・12、ナイロン11・12、アラミドなど、およびこれらの混合物などが挙げられる。

また、熱硬化性樹脂としては、不飽和ポリエスチル樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、シリコーン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ポリウレタン樹脂、フラン樹脂などが挙げられる。

本発明の安定化された合成樹脂組成物の合成樹脂としては、特にオレフィン系樹脂、なかでも α -オレフィン単独重合体または α -オレフィン共重合体に配合した場合、優れた酸化防止効果を示す。 α -オレフィンとして最も好適であるのはポリプロピレンおよびポリエチレンである。

本発明に用いられる一般式(1)



(R¹、R² および R³ は、同一または異なっていてもよく、水素原子またはメ

チル基を示す。)により表される化合物は、特公昭45-23146号公報に記載のある方法に準じて合成できる。また、天然に存在するビタミンE類を用いることもできる。

本発明の有機高分子材料中の一般式(1)の化合物の含有量は、有機高分子材料100重量部に対して、0.0005重量部～0.025重量部、好ましくは0.001重量部～0.005重量部である。

本発明の有機高分子材料組成物中の一般式(1)の化合物とフェノール系酸化防止剤およびリン系酸化防止剤との総量は、有機高分子材料100重量部に対して、0.01重量部～1重量部、好ましくは0.02重量部～0.2重量部である。0.01重量部～1重量部とすることにより、着色し難く、加工安定性に優れた有機高分子材料を得ることができる。

一般式(1)で表される化合物とフェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤との割合は、一般式(1)で表される化合物とフェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤の総量に対して、一般式(1)で表される化合物0.5重量%～5.5重量%、フェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤との総量が99.5重量%～94.5重量%、好ましくは一般式(1)で表される化合物が1.0重量%～4.5重量%、フェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤が99.0重量%～95.5重量%である。一般式(1)で表される化合物の割合を上記範囲とした本発明の有機高分子材料用安定剤組成物を用いることにより、着色し難く、加工安定性に優れた有機高分子材料を得ることができる。

本発明においては、フェノール系酸化防止剤の配合量とリン系酸化防止剤の配合量の重量比は、任意でよいが、好ましくは1:0.2～1:5、より好ましくは1:0.25～1:4である。この範囲の重量比とした本発明の有機高分子材料用安定剤組成物を用いることにより、着色防止性および加工安定性の優れた有機高分子材料を得ることができる。

本発明で用いられるフェノール系酸化防止剤として、分子内に、一般式(2)



(R⁴ は、炭素数1～4のアルキル基または水素原子を示す。)により表される構造を1または2以上含む化合物等が挙げられる。具体的には、例えば、

n-オクタデシル・3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ第3級ブチルフェニル)プロピオオキシメチル、

テトラキス[3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシメチル]メタン、

1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、

1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、

1, 1, 3-トリス[2-メチル-4-[3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-5-第3級ブチルフェニル]ブタン、

ビス(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ジシクロペンタジエン、

1, 3, 5-トリス(4-第3級ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアヌル酸、

3, 9-ビス[2-[3-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン、

2, 6-ジ第3級ブチル-4-メチルフェノール、
2, 4-ジメチル-6-第3級ブチルフェノール、
2, 6-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシメチルフェノール、
2, 6-ジ第3級ブチル-4-エチルフェノール、
2, 4, 6-トリ第3級ブチルフェノール、
ブチル化ヒドロキシアニソール、
イソオクチル・3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ第3級ブチルフェニル) プロピオネート、
ジステアリル・(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-第3級ブチル) ベンジルマロネート、
2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-第3級ブチルフェノール)、
2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-第3級ブチルフェノール)、
4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ第3級ブチルフェノール)、
2, 2'-ブチリデンビス(4-エチル-6-第3級ブチルフェノール)、
4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-第3級ブチルフェノール)、
2, 2'-チオビス(4-メチル-6-第3級ブチルフェノール)、
4, 4'-チオビス(3-メチル-6-第3級ブチルフェノール)、
スチレン化フェノール、
N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシドロシンナミド)、
ビス(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)カルシウム、
1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第3級ブチルフェニル) ブタン、
1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、
2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、

2, 2' -メチレンビス [6 - (1 -メチルシクロヘキシル) -4 -メチルフェノール] 、

トリエチレングリコールービス [3 - (3 -第3級ブチル -4 -ヒドロキシ -5 -メチルフェニル) プロピオネート] 、

エチレングリコールービス (3, 3 -ビス (3 -第3級ブチル -4 -ヒドロキシフェニル) ブチラート) 、

2 -第3級ブチル -6 - (3 -第3級ブチル -5 -メチル -2 -ヒドロキシベンジル) -4 -メチルフェニルアクリラート、

2, 2' -オキサミドービス [エチル・3 - (3, 5 -ジ第3級ブチル -4 -ヒドロキシフェニル) プロピオネート] 、

6 - (4 -ヒドロキシ -3, 5 -ジ第3級ブチルアニリノ) -2, 4 -ジオクチルチオ -1, 3, 5 -トリアジン、

ビス [2 -第3級ブチル -4 -メチル -6 - (2 -ヒドロキシ -3 -第3級ブチル -5 -メチルベンジル) フェニル] テレフタレート、

3, 9 -ビス [2 - [3 - (3, 5 -ジ第3級ブチル -4 -ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ] -1, 1 -ジメチルエチル] -2, 4, 8, 10 -テトラオキサスピロ [5. 5] ウンデカン、

1, 3, 5 -トリス [3 - (3, 5 -ジ第3級ブチル -4 -ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ] エチルイソシアネート、

2, 2 -チオジエチレンービス [3 - (3, 5 -ジ第3級ブチル -4 -ヒドロキシフェニル) プロピオネート] 、

2 - [1 - (2 -ヒドロキシ -3, 5 -ジ第3級ペンチルフェニル) エチル] -4, 6 -ジ第3級ペンチルフェニルアクリレートなどが挙げられ、また、2, 4 -ビス [(オクチルチオ) メチル] -o -クレゾール、没食子酸プロピル、没食子酸オクチル、没食子酸ドデシルのそれぞれの化合物も挙げられるが、これらに限定されるものではない。

好ましいフェノール系酸化防止剤としては、

n-オクタデシル 3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、

テトラキス [3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシメチル] メタン、

1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、

1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、

1, 1, 3-トリス [2-メチル-4-[3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ]-5-第3級ブチルフェニル] ブタン、

2, 5, 7, 8-テトラメチル-2(4', 8', 12'-トリメチルトリデシル) クロマン-6-オール、

2, 4-ビス [(オクチルチオ) メチル] -օ-クレゾール、

ビス (3-第3級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) ジシクロペンタジエン、

1, 3, 5-トリス (4-第3級ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル) イソシアヌル酸、

3, 9-ビス [2-[3-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ]-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5. 5] ウンデカンが挙げられる。

特に好ましいフェノール系酸化防止剤としては、

n-オクタデシル 3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、

テトラキス [3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシメチル] メタン、

1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イ

ソシアヌレート、

1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンが挙げられる。

本発明において、これらのフェノール系酸化防止剤の1種または2種以上を用いることができる。

本発明で用いられるリン系酸化防止剤として、分子内に、一般式(3)



(R^5 は、アルキル基や 1 ~ 3 個のアルキル基で置換されていてもよいフェニル基を示す。) により表される構造を分子内に 1 個または 2 個以上有する化合物、例えば、

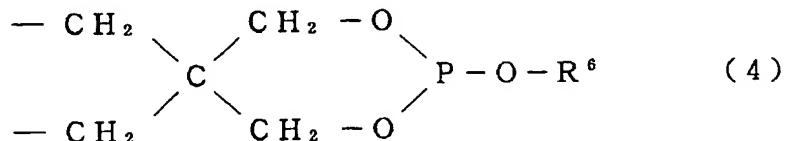
トリス(2,4-ジ第3級チルフェニル)ホスファイト、

ビス-[2-メチル-4, 6-ビス(1, 1-ジメチルエチル)フェニル]エチルホスファイト、

テトラキス(2,4-ジ第3級ブチルフェニル)-4,4' -ビフェニレンジホスホナイト、

テトラキス(2,4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスホナイト；

あるいは、分子内に、一般式 (4)



(式中、R⁶は、アルキル基やアリール基で置換されていてもよいフェニル基を示す。)により表される構造を分子内に1個または2個以上有する化合物、例えば、

ビス(2,4-ジ第3級ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、

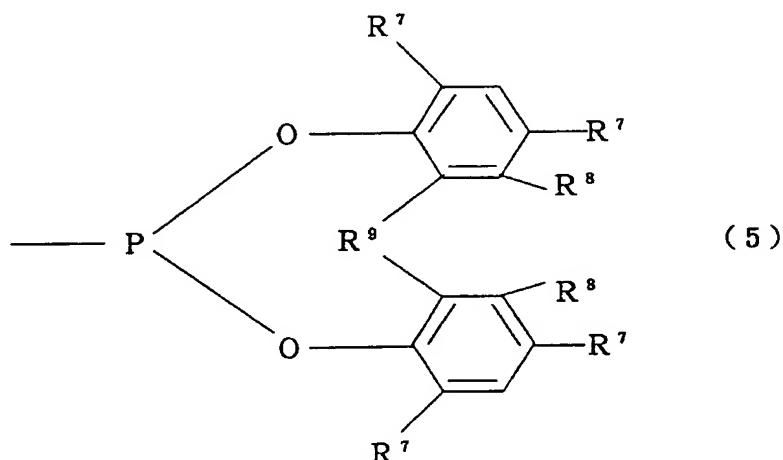
ビス(2, 6-ジ第3級ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、

ビス[2, 4-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]ペンタエリスリトールホスファイト、

(2, 4, 6-トリ第3級ブチルフェニル)-2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールホスファイト、

ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト；

あるいは、分子内に、一般式(5)



(R^7 は炭素数1~4のアルキル基を示し、 R^8 は水素原子またはメチル基を示し、 R^9 は直接結合または炭素数1~4のアルキレン基を示す。)により表される構造を分子内に1個または2個以上含有する化合物、例えば

2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第3級ブチルフェニル)-2-エチルヘキシリホスファイト、

2, 2', 2''-ニトリロ[トリエチルトリス(3, 3', 5, 5'-テトラ-第3級ブチル-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル)ホスファイト]、

2, 2-エチリデンービス(4, 6-ジ第3級ブチルフェニル)フルオロホスホナイト、

2, 10-ジメチル-4, 8-ジ第3級ブチル-6-{2-[3-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エトキシ}-12H-ジベンゾ[d, g][1, 3, 2]ジオキサホスホシン；

あるいは、

ヘキサトリデシル 1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第3級ブチルフェニル)ブタントリホスファイトなどが挙げられる。

好ましいリン系酸化防止剤としては、

トリス(2, 4-ジ第3級ブチルフェニル)ホスファイト、

テトラキス(2, 4-ジ第3級ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、

テトラキス(2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、

ビス(2, 4-ジ第3級ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、

ビス(2, 6-ジ第3級ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、

2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第3級ブチルフェニル)-2-エチルヘキシルホスファイト、

ビス-[2-メチル-4, 6-ビス(1, 1-ジメチルエチル)フェニル]エチルホスファイト、

2, 2', 2"-ニトリロ[トリエチルトリス(3, 3', 5, 5'-テトラ-第3級ブチル-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル)ホスファイト]、

2, 2-エチリデンービス(4, 6-ジ第3級ブチルフェニル)フルオロホスホナイト、

2, 10-ジメチル-4, 8-ジ第3級ブチル-6-{2-[3-(3-第3

級ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ] エトキシ} -12H-ジベンゾ [d, g] [1, 3, 2] ジオキサホスホシン、
ビス [2, 4-ビス (α , α -ジメチルベンジル) フェニル] ペンタエリスリ
トールホスファイト、

(2, 4, 6-トリ第3級ブチルフェニル)-2-ブチル-2-エチル-1,
3-プロパンジオールホスファイトが挙げられる。

特に好ましいリン系酸化防止剤としては、

トリス (2, 4-ジ第3級ブチルフェニル) ホスファイト、
テトラキス (2, 4-ジ第3級ブチルフェニル) -4, 4'-ビフェニレンジ
ホスホナイト、

テトラキス (2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェニル) -4, 4'-ビ
フェニレンジホスホナイト、

ビス (2, 4-ジ第3級ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイ
ト、

ビス (2, 6-ジ第3級ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトール
ジホスファイト、

2, 2'-メチレンビス (4, 6-ジ第3級ブチルフェニル) -2-エチルヘ
キシリルホスファイト、

ビス- [2-メチル-4, 6-ビス (1, 1-ジメチルエチル) フェニル] エ
チルホスファイト、

2, 2', 2"-ニトリロ [トリエチルトリス (3, 3', 5, 5'-テトラ
-第3級ブチル-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル) ホスファイト] が
挙げられる。

本発明において、これらのリン系酸化防止剤の1種または2種以上を用いるこ
とができる。

本発明の安定化された合成樹脂組成物には、硫黄系酸化防止剤と組み合わせる
ことにより、より安定性に優れた合成樹脂材料を得ることができる。

その他の硫黄系酸化防止剤として、特に限定されないが、好ましくはジラウリルチオジプロピオネート、ラウリルステアリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ジトリデシルチオジプロピオネート、テトラキス [(3-ラウリルチオプロピオニルオキシ) メチル] メタン、テトラキス [(3-ステアリルチオプロピオニルオキシ) メチル] メタン、ビス [2-メチル-4-(3-n-アルキル (C₁₂~C₁₄) チオプロピオニルオキシ) -5- 第3級ブチルフェニル] スルフィドなどが挙げられる。

本発明の有機高分子材料組成物には、1種または2種以上の硫黄系酸化防止剤を添加することができる。硫黄系酸化防止剤は、有機高分子材料組成物100重量部に対し、好ましくは0.005~5重量部、より好ましくは0.01~1重量部の割合で配合することができる。2種以上の硫黄系酸化防止剤を使用する場合は、その総量が上記範囲となるよう添加することが好ましい。

本発明の安定化された合成樹脂組成物と、紫外線安定剤や光安定剤とを組み合わせることにより、より安定性に優れた有機高分子材料を得ることができる。

紫外線吸収剤および光安定剤として、サリチル酸系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾエート系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル系化合物、またはピペリジン系化合物などが挙げられる。

紫外線吸収剤として用いることができるサリチル酸系化合物としては、フェニルサリチレート、p-第3級ブチルフェニルサリチレート、p-オクチルフェニルサリチレートなどが挙げられる。

紫外線吸収剤として用いることができるベンゾフェノン系化合物として、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、

2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、
2, 2' -ジヒドロキシ-4, 4' -ジメトキシベンゾフェノン、
2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシベンゾフェノン、
2-ヒドロキシ-4-イソオクチルオキシベンゾフェノン、
2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、
2-ヒドロキシ-4-オクタデシルオキシベンゾフェノン、
2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2' -カルボキシベンゾフェノン、
ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキフェニル)メタン、
2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン・トリハイドレ
ト、
2, 2', 4, 4' -テトラヒドロキシベンゾフェノン、
2-ヒドロキシ-4-ベンゾイルオキシベンゾフェノンなどの化合物が挙げら
れる。

紫外線吸収剤として用いることができるベンゾトリアゾール系化合物として、
2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、
2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第3級ブチルフェニル)ベンゾトリアゾー
ル、
2-(2-ヒドロキシ-3-第3級ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロ
ロベンゾトリアゾール、
2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第3級ブチルフェニル)-5-クロロベン
ゾトリアゾール、
2-[2-ヒドロキシ-5-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェニ
ル]ベンゾトリアゾール、
2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル
]-2H-ベンゾトリアゾール、
メチル・3-[3-第3級ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イ
ル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネートと、ポリエチレングリコールと

の縮合物、

2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第3級アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、

2, 2-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]、

2-(2-ヒドロキシ-5-第3級オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、

2-[2-ヒドロキシ-3-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5-メチルフェニル]ベンゾトリアゾールなどの化合物が挙げられる。

光安定剤として用いることができるベンゾエート系化合物として、

n-ヘキサデシル・3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、

2, 4-ジ第3級ブチルフェニル・3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどの化合物が挙げられる。

紫外線吸収剤として用いることができるシアノアクリレート系化合物として、

エチル・2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、

オクチル・2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレートなどが挙げられる。

紫外線吸収剤として用いることができるニッケル系化合物として、

2-エチルヘキシリアミン・ニッケル、

ジメチルジチオカルバミン酸ニッケル、

[2, 2'-チオビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノラート]]-n-ブチルアミン・ニッケル、

[2, 2'-チオビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノラート]]ニッケルなどの化合物が挙げられる。

光安定剤として用いることができるピペリジン系化合物として、

ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、

ビス(1-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、

ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロネート、

テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、

テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、

ポリ[[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-s-トリアジン-2, 4-ジイル][(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]]、

ポリ[(6-モルホリノ-s-トリアジン-2, 4-ジイル)[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]](塩化シアヌル/第3級オクチルアミン/1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン縮合物)、

1-ヒドロキシエチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノール/コハク酸縮合物、

N, N'-ビス(3-アミノプロピル)エチルジアミン/2, 4-ビス[N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物などの化合物が挙げられる。

紫外線吸収剤および光安定剤として用いることができる好ましい化合物として

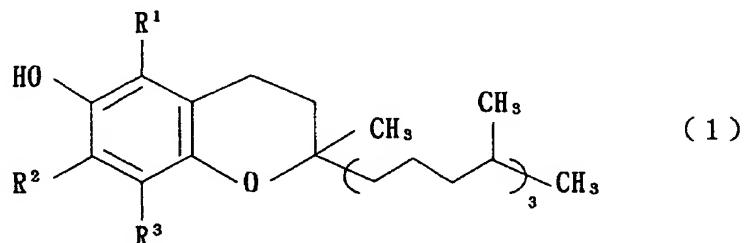
- 、
- 2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシベンゾフェノン、
- 2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、
- 2-(2-ヒドロキシ-3-第3級ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、
- 2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第3級ブチルフェニル)-5-クロロベン

ゾトリアゾール、

ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、
ポリ[[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-s-トリアジン-2, 4-ジイル][(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]](塩化シアヌル/第3級オクチルアミン/1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン縮合物)などが挙げられる。

本発明の有機高分子材料組成物には、1種または2種以上の紫外線吸収剤または光安定剤を添加することができる。紫外線吸収剤または光安定剤は、有機高分子材料組成物100重量部に対し、好ましくは0.005~5重量部、より好ましくは0.01~1重量部の割合で配合することができる。2種以上の紫外線吸収剤または光安定剤を使用する場合は、その総量が上記範囲となるよう添加することが好ましい。

一般式(1)



(R¹、R²およびR³は、同一または異なっていてもよく、水素原子またはメチル基を示す。)により表される化合物とフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤に加えて、他のフェノール系酸化防止剤、他のリン系酸化防止剤、さらに必要に応じて硫黄系酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤を、有機材料に配合することにより、さらに安定化された合成樹脂組成物を得ることができる。

さらに必要に応じて、本発明の安定化された合成樹脂組成物の性能を著しく損

なわない程度の他の添加物、たとえばハイドロタルサイト類、ステアリン酸カルシウムなどの金属石鹼、ヒドラジン系化合物などの重金属不活性化剤、モノアルキル錫トリス（チオグリコール酸オクチルエステル）、ジアルキル錫トリス（チオグリコール酸オクチルエステル）、モノアルキル錫トリス（マレイン酸モノアルキルエステル）またはジアルキル錫トリス（マレイン酸モノアルキルエステル）などの有機錫安定剤、エポキシ化大豆油またはエポキシオクチルステアレートなどのエポキシ化合物、各種の有機顔料、リン酸エステルなどの難燃剤、カチオン系またはアニオン系界面活性剤などの帶電防止剤、脂肪族アミドまたは脂肪酸の低級アルコールエステル類などの滑剤、アクリル系高分子加工助剤、ジー 2 - エチルヘキシルフタレートまたはジー 2 - エチルヘキシルアジペートなどの可塑剤、酸化アルミニウムなどの充填剤、重炭酸ナトリウムまたはアゾジカルボンアミドなどの発泡剤などの 1 種以上と併用することもできる。

また、本発明の安定化された合成樹脂組成物に、必要に応じて、結晶核剤、透明化剤などと併用することもできる。

結晶核剤、透明化剤として、

ビス（p - 第 3 級ブチル）ヒドロキシアルミニウム、

ビス（4 - 第 3 級ブチルフェニル）ホスフェートナトリウム、

2, 2' - メチレンビス（4, 6 - ジ第 3 級ブチルフェニル）ホスフェートナトリウム塩、

ジベンジリデンソルビトール、

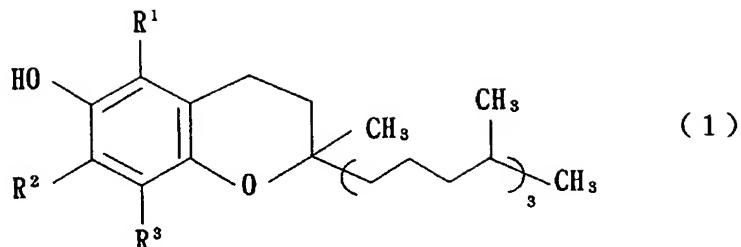
ビス（p - メチルベンジリデン）ソルビトール、

ビス（p - エチルベンジリデン）ソルビトール、

ビス（p - クロルベンジリデン）ソルビトールなどが挙げられる。

上記安定剤を有機高分子に配合する方法は、特に限定されず、従来公知の方法などが挙げられ、たとえば、有機高分子と安定剤を混合した後、混練り、押し出しなどの工程を経て処理する方法などが挙げられる。

本発明に係る有機高分子材料を調製するには、一般式（1）



(R¹、R²およびR³は、同一または異なっていてもよく、水素原子またはメチル基を示す。)により表される化合物と、フェノール系酸化防止剤と、リン系酸化防止剤と、さらに必要に応じて、硫黄系酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、あるいはその他の添加剤とを、それぞれ所定量秤量し、有機高分子に混合すればよく、混合した後に混練してもよい。

混合する際には、有機高分子に添加物を混合する際に従来から使用されている混合機、例えば、ポールミル、ペブルミル、タンブルミキサー、チェンジカンミキサー、スーパーミキサー（ヘンシェルミキサー）などが挙げられ、混練する際には、有機高分子に添加物を混練する際に従来から使用されている混練機、例えば、ミキシングロール、バンパリーミキサー、Σ羽根型混合機、高速二軸連続ミキサー、押出機型混練機などが挙げられる。

本発明に係る有機高分子材料は、従来から知られている有機高分子材料の各種成形法、例えば、射出成形法、押出成形法、カレンダー成形法、吹込み成形法、圧縮成形法などによって、目的の製品に成形することができる。製品は特に制限がなく、屋内で使用されるもの、屋外で使用されるもののいずれでもよく、具体的には、電気製品の部品、電子製品の部品、農業機械の部品、農業用製品、水産機械の部品、水産用製品、自動車の部品、日用品、雑貨品などが挙げられる。さらに具体的には、重質油高温輸送用鋼管の被覆層、温熱パイプ（給湯用、床下暖房用など）、ジャー、ポット、洗濯機などの家庭電器製品の部品などが挙げられる。

実施例

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定

されるものではない。

流動性の尺度として有機材料、特に合成樹脂の成形加工性を予想したり、規格表示や品質管理を行う目的で、メルトイインデックス（以下、M I 値ともいう。）が、工業的に広く用いられている。M I 値は一定温度で溶融した高分子重合体を規定の長さと径の円形ダイから一定荷重で押出すとき、10分間の流量を重量（g 単位）で表した数値であり、溶融粘度の指標として使われている。高分子重合体のうち、ポリプロピレンの場合にはその数値が小さいほど加工安定性がよく、大きいほど加工安定性が悪いと考えられる。また、M I 値を繰り返し測定することにより、その数値の変動の少ないものが、加工安定性に優れているとされている。

また、添加剤を樹脂へ練り込んだ場合、変色度の尺度として黄色度（以下、Y I 値ともいう。）も一般的に広く用いられている。Y I 値はカラーメーターにより測定し、数値の大きいほど変色度または着色度が大きいことを示し、小さいほど加工時の着色が少なく優れているとされている。

さらに、安定剤組成物の取り扱いやすさを判定するために40°Cにおけるハンドリング性について試験した。この取り扱い易さの試験方法は、所定の酸化防止剤を秤量し、乳鉢にて充分混合した組成物を製造した。その組成物をポリエチレン製の袋に入れ、ヒートシールした後、40°Cの恒温槽に4週間保存した。その後、恒温槽から取り出し、冷却後、手で触ってベトツキの有無を確認することにより、安定剤のハンドリング性を評価した。

実施例 1

表1に示した配合処方により配合した配合物を、タンブラー・ミキサーを用いて5分間ドライ混合した後、直径20mmの押し出し機を用い、ダイス設定温度280°Cで繰り返し押し出し、造粒した。加工安定性を見るために各回毎に押し出したペレットをJIS K-7210に準じて測定温度230°C、測定荷重2.16kgfにてM I 値を測定した。また、JIS K-7103に準じて、Y I 値を測定した（カラーメーター 反射法によるペレットの黄色度）。

その測定結果を表1に示す。

表1に記載した記号の意味は以下の通りである。

P P : ポリプロピレン

C a - S t : ステアリン酸カルシウム

S - 1 4 : ビタミンE(東京化成工業株式会社製の試薬)

A O - 2 : テトラキス [3 - (3, 5 - ジ第3級ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシメチル] メタン (吉富ファインケミカル株式会社製、商品名: 「トミノックスTT」)

P - 1 : トリス (2, 4 - ジ第3級ブチルフェニル) ホスファイト (吉富ファインケミカル株式会社製、商品名: 「トミホス202」)

M I 1 : 1回目に得たペレットにより測定したM I 値を示した。

M I 2 : 2回目に得たペレットにより測定したM I 値を示した。

M I 3 : 3回目に得たペレットにより測定したM I 値を示した。

Y I 1 : 1回目に得たペレットにより測定したY I 値を示した。

Y I 2 : 2回目に得たペレットにより測定したY I 値を示した。

Y I 3 : 3回目に得たペレットにより測定したY I 値を示した。

×: 樹脂の劣化でストランド方式による樹脂の引き取りができず、ペレットを得ることができなかった。

表1に示した結果から、フェノール系酸化防止剤 (A O - 2) 、リン系酸化防止剤 (P - 1) およびビタミンE (S - 1 4) の総量に対してビタミンEを5重量%、2重量%配合した本発明組成物を配合した有機高分子材料組成物は、着色を抑えM I 値が小さく加工安定性が比較例組成物に対し優れていることが判明した。特に、少量添加により相乗効果を示し、良好な加工安定性を示していることがわかる。

表1

	PP	Ca-St	配合量 (重量部)				酸化防止剤中のS-14の重量% ¹⁾	PP組成物中のS-14の重量%			MI			YI			
			酸化防止剤					MI			MI			YI			
			P-1	A0-2	S-14	A0-2:P-1		MI1	MI2	MI3	YI1	YI2	YI3				
本発明 組成物	配合 1	99.825	0.0750	0.0633	0.0317	0.0050	1.2	5	0.005	3.3	4.8	15	1.5	4.3	6.5		
	配合 2	99.825	0.0750	0.0653	0.0327	0.0020	1.2	2	0.002	3.9	7.0	22	1.3	4.0	5.5		
比較例 組成物	配合 3	99.825	0.0750	0.0670	0.0330	—	1:2	0	0	6.0	23	×	2.1	5.6	×		
	配合 4	99.825	0.0750	0.0980	—	0.0020	—	2	0.002	6.8	×	×	1.0	×	×		
	配合 5	99.825	0.0750	—	0.0980	0.0020	—	2	0.002	4.9	7.8	25	4.5	12	16		

¹⁾ PP組成物中に配合した酸化防止剤の総量に対するS-14の重量%

実施例 2

表 2 に示した配合処方により配合した配合物を、実施例 1 と同様な方法で混合し、繰り返し押し出し、造粒したペレットについて M I 値を測定した。

その測定結果を表 2 に示す。

表 2 に記載した記号の意味は以下の通りである。

P P : ポリプロピレン (ホモポリマー)

C a - S t : ステアリン酸カルシウム

A O - 2 : テトラキス [3 - (3, 5 - ジ第 3 級ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシメチル] メタン (吉富ファインケミカル株式会社製、商品名: 「トミノックス TT」)

P - 1 : トリス (2, 4 - ジ第 3 級ブチルフェニル) ホスファイト (吉富ファインケミカル株式会社製、商品名: 「トミホス 202」)

本発明組成物に用いた化合物

S - 1 4 : ビタミン E (東京化成工業株式会社製 試薬)

比較例組成物に用いた化合物

S - 1 5 : ビタミン E アセテート (和光純薬工業株式会社製 試薬)

S - 1 6 : 2, 6 - ジ第 3 級ブチル - 4 - メチルフェノール (吉富ファインケミカル株式会社製、商品名: 「ヨシノックス BHT」)

S - 1 0 : 3 - (3, 4 - ジメチルフェニル) - 5, 7 - ジ第 3 級ブチル - 3 H - ベンゾフラン - 2 - オン (特開平 7 - 233160 号公報に記載の方法によつて合成した。)

表 2 に示した結果から、ビタミン E (S - 1 4) を配合した本発明組成物 (配合 1) は M I 値の値が小さく加工安定性が比較例組成物に対し優れ、少量添加により相乗効果を示し、良好な加工安定性を示していることがわかる。しかし、類似化合物であるビタミン E アセテート (S - 1 5)、2, 6 - ジ第 3 級ブチル - 4 - メチルフェノール (S - 1 6) を配合した組成物 (配合 2、3) はこれらを配合しない組成物 (配合 5) と同程度であり、配合した効果はほとんど認められ

ない。

表2

	PP	Ca-St	配合量(重量部)			酸化防止剤中の化合物の重量% ¹⁾	PP組成物中の化合物の重量%			MI		
			P-1	A0-2	化合物の種類		A0-2:P-1	MI1	MI2	MI3		
本発明組成物	配合1	99.775	0.1000	0.0600	0.0600	0.0050	S-14	1:1	4	0.005	3.2	5.0
比較例組成物	配合2	99.775	0.1000	0.0600	0.0600	0.0050	S-15	1:1	4	0.005	3.5	7.0
	配合3	99.775	0.1000	0.0600	0.0600	0.0050	S-16	1:1	4	0.005	3.2	6.6
	配合4	99.775	0.1000	0.0600	0.0600	0.0050	S-10	1:1	4	0.005	3.4	6.3
	配合5	99.775	0.1000	0.0625	0.0625	—	—	1:1	0	0	3.6	7.2
												20

¹⁾ PP組成物中に配合した酸化防止剤の総量に対する化合物の重量%

実施例 3

表 3 に示した配合処方により配合した配合物を、実施例 1 と同様な方法で混合し、繰り返し押し出し、造粒したペレットについて M I 値、Y I 値を測定した。

その測定結果を表 3 に示す。

表 3 に記載した記号の意味は実施例 1 と同様である。

表 3 から本発明組成物を配合した組成物は、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤およびビタミン E の総量に対してビタミン E の配合量が 0.001 重量部以下では樹脂の劣化による着色が起こり充分な効果を示さず、0.005 重量部を超えると添加剤による樹脂の変色を起こし、それ以上配合しても增量による効果が少ないことがわかる。

表3

	PP	Ca-St	配合量(重量部)				酸化防止剤中のS-14の重量%		PP組成物中のS-14の重量%		MI		YI	
			酸化防止剤				% ¹⁾						MI	
			P-1	A0-2	S-14	A0-2 :P-1					MI2		YI1	
本発明 組成物	配合1	99.825	0.0750	0.0660	0.0330	0.0010	1:2	1	0.001	4.8	8.5	1.5	4.5	
	配合2	99.825	0.0750	0.0653	0.0327	0.0020	1:2	2	0.002	3.9	7.0	1.3	4.0	
	配合3	99.825	0.0750	0.0633	0.0317	0.0050	1:2	5	0.005	3.3	4.8	1.5	4.3	
	配合4	99.825	0.0750	0.0620	0.0310	0.0070	1:2	7	0.007	3.1	4.6	2.5	6.0	
比較例 組成物	配合5	99.825	0.0750	0.0667	0.0333	-	1:2	0	0	3.0	23	1.5	5.6	

¹⁾ PP組成物中に配合した酸化防止剤の総量に対するS-14の重量%

実施例 4

本発明安定剤組成物中のビタミンEの割合を変化させて、取り扱いやすさを判定するために40°Cにおける保存安定性を測定した。AO-1とP-1との重量比が1:2の組成物を作成し、それにAO-1とP-1とビタミンEの合計量に対して、ビタミンEが表4に規定した割合になるよう秤量し、乳鉢にて混合した後、ポリエチレン製の袋に入れ、ヒートシール後40°Cの恒温槽に4週間保存した。その後、手で触ってべトツキを感じるかどうかを判定した。

試験結果を表4に記載した。

表4 安定剤組成物（粉体）のハンドリング性

AO-1とP-1との重量比 = 1:2
40°C、4週間後安定剤組成物を手で触ってみてべトツキ性を
判定した。

S-14の配合割合	1 %	5 %	6 %	7 %	9 %
べトツキ性の有無	なし	なし	あり	あり	あり

表4に記載した記号の意味は実施例1と同様である。

表4から、本発明組成物に対して、ビタミンEの割合が5重量%以下であれば試験期間中は異常に安定であったが、6重量%を超えるとべトツキ現象を起こし、保存安定性が悪いことが判明した。

実施例 5

線状低密度ポリエチレン(LLDPE)について加工安定性を見るために、ラボプラスミル(東洋精機製作所)を用いて210°C, 60 rpmの条件で混練し、トルクが上昇し始めるまでの時間(以下、トルク上昇開始時間という)を求めた。トルク上昇開始時間が長いほど加工時の熱安定性が良好であるといえる。

配合处方を表5に示す。

表5に記載した記号の意味は以下の通りである。

LLDPE：線状低密度ポリエチレン

AO-1 : n-オクタデシル・3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ第3級ブチルフェニル)プロピオネート(吉富ファインケミカル株式会社製、商品名：「トミノックスSS」)

P - 2 : テトラキス (2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェニル) - 4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、(吉富ファインケミカル株式会社製、商品名: 「GSY-P101」)

S - 14 : ビタミンE(東京化成工業株式会社製 試薬)

表5から、フェノール系酸化防止剤 (AO-1)、リン系酸化防止剤 (P-2) およびビタミンE (S-14) の総量に対してビタミンEを1重量%、5重量%配合した本発明組成物を配合した有機高分子材料組成物は、ビタミンEを含有しない比較例組成物に比して極めて良好な安定性を示すことが判明した。

表5

	配合量 (重量部)				酸化防止剤中のS-14の重量%	LLDPE 組成物中のS-14の重量%	トルク上昇開始時間(分)
	LLDPE	P-2	A0-1	S-14			
本発明組成物 配合 1	99.9	0.0495	0.0495	0.0010	1:1	1	0.001
配合 2	99.9	0.0475	0.0475	0.0050	1:1	5	0.005
比較例組成物 配合 3	99.9	0.0500	0.0500	—	1:1	0	2.2

① LLDPE 組成物中に配合した酸化防止剤の総量に対するS-14の重量%

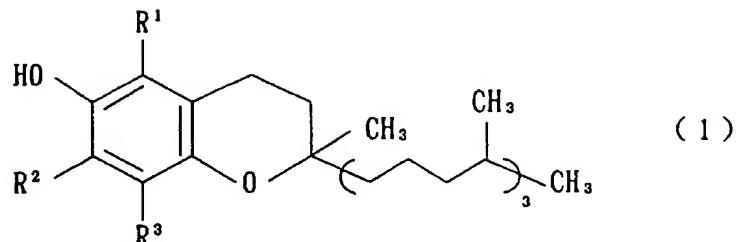
産業上の利用可能性

本発明の組成物は、合成樹脂の安定剤として使用することにより、熱加工安定性に優れた、極めて有効な安定化された合成樹脂組成物を得ることができる。

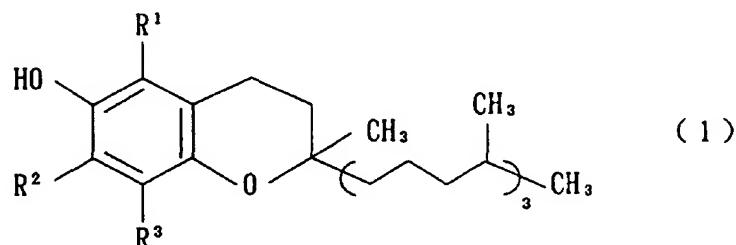
本出願は、日本で出願された平成10年特許願第181174号を基礎としており、その内容は本明細書に全て包含されるものである。

請求の範囲

1. 一般式 (1)

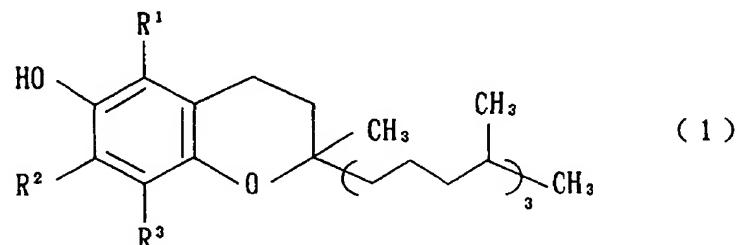


(R¹、R² およびR³ は、同一または異なっていてもよく、水素原子またはメチル基を示す。) により表される化合物とフェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤とを含有し、これらの総量に対して一般式 (1)



(R¹、R² およびR³ は、同一または異なっていてもよく、水素原子またはメチル基を示す。) により表される化合物を0.5～5.5重量%、フェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤との総量を99.5～94.5重量%の割合で含有することを特徴とする有機高分子材料用安定剤組成物。

2. 一般式 (1)



(R¹、R² およびR³ は、同一または異なっていてもよく、水素原子またはメ

チル基を示す。) により表される化合物の割合が 1. 0 ~ 4. 5 重量 % である請求の範囲 1 に記載の有機高分子材料用安定剤組成物。

3. フェノール系酸化防止剤の配合量とリン系酸化防止剤の配合量との重量比が 1 : 0. 2 ~ 1 : 5 であることを特徴とする請求の範囲 1 または 2 に記載の有機高分子材料用安定剤組成物。

4. フェノール系酸化防止剤が、

n-オクタデシル・3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、

テトラキス [3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシメチル]メタン、

トリス (3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、および

1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンからなる群より選ばれた少なくとも 1 種であり、
リン系酸化防止剤が、

トリス (2, 4-ジ第3級ブチルフェニル)ホスファイト、

テトラキス (2, 4-ジ第3級ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、

テトラキス (2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、

ビス (2, 4-ジ第3級ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、

ビス (2, 6-ジ第3級ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、

2, 2'-メチレンビス (4, 6-ジ第3級ブチルフェニル)-2-エチルヘキシルホスファイト、

ビス-[2-メチル-4, 6-ビス (1, 1-ジメチルエチル)フェニル]エチ

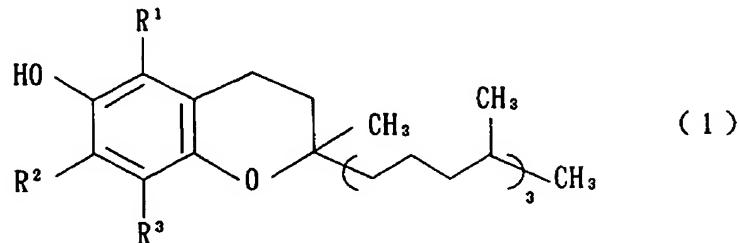
ルホスファイト、および

2, 2', 2'' - ニトリロ [トリエチルトリス (3, 3', 5, 5' - テトラ - 第3級ブチル - 1, 1' - ビフェニル - 2, 2' - ジイル) ホスファイト] からなる群より選ばれた少なくとも1種である請求の範囲1～3のいずれかに記載の有機高分子材料用安定剤組成物。

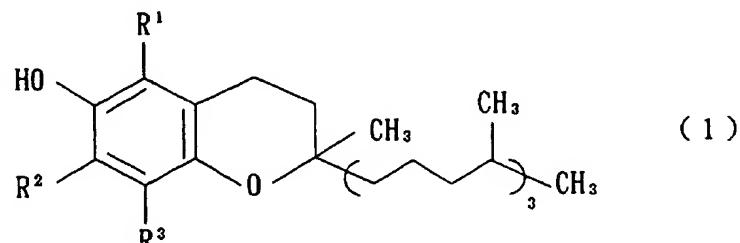
5. 有機高分子に、請求の範囲1～4のいずれかに記載の有機高分子材料用安定剤組成物を配合してなることを特徴とする安定化された有機高分子材料。

6. 請求の範囲1～4のいずれかに記載の有機高分子材料用安定剤組成物と、さらに硫黄系酸化防止剤および／または光安定剤とを配合してなる請求の範囲5に記載の有機高分子材料。

7. 有機高分子に、一般式(1)



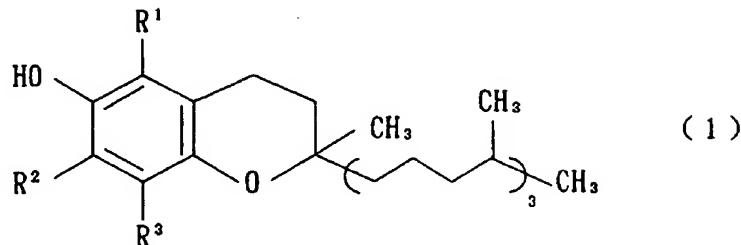
(R¹、R² およびR³ は、同一または異なっていてもよく、水素原子またはメチル基を示す。)により表される化合物とフェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤とを含有させた有機高分子材料であって、有機高分子材料100重量部に対して、一般式(1)



(R¹、R² およびR³ は、同一または異なっていてもよく、水素原子またはメ

チル基を示す。) により表される化合物を 0. 0005 ~ 0. 025 重量部の範囲で配合することを特徴とする有機高分子材料。

8. 一般式 (1)



(R¹、R² およびR³ は、同一または異なっていてもよく、水素原子またはメチル基を示す。) により表される化合物の配合の割合が 0. 001 ~ 0. 005 重量部の範囲である請求の範囲 7 に記載の有機高分子材料。

9. フェノール系酸化防止剤の配合量とリン系酸化防止剤の配合量との重量比が 1 : 0. 2 ~ 1 : 5 であることを特徴とする請求の範囲 7 または 8 に記載の有機高分子材料。

10. フェノール系酸化防止剤が、

n-オクタデシル・3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、

テトラキス [3-(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシメチル] メタン、

トリス (3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、および

1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼンからなる群より選ばれた少なくとも1種であり、

リン系酸化防止剤が、

トリス (2, 4-ジ第3級ブチルフェニル) ホスファイト、

テトラキス (2, 4-ジ第3級ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホ

スホナイト、

テトラキス(2, 4-ジ第3級ブチル-5-メチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、

ビス(2, 4-ジ第3級ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト

、

ビス(2, 6-ジ第3級ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、

2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第3級ブチルフェニル)-2-エチルヘキシルホスファイト、

ビス-[2-メチル-4, 6-ビス(1, 1-ジメチルエチル)フェニル]エチルホスファイト、および

2, 2', 2"-ニトリロ[トリエチルトリス(3, 3', 5, 5'-テトラ第3級ブチル-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル)ホスファイト]からなる群より選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求の範囲7~9のいずれかに記載の安定化された有機高分子材料。

11. 有機高分子が、合成樹脂である請求の範囲7~10のいずれかに記載の安定化された有機高分子材料。

12. 有機高分子が、ポリオレフィン系樹脂である請求の範囲7~10のいずれかに記載の安定化された有機高分子材料。

13. 有機高分子が、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂とポリプロピレン系樹脂との混和物または相溶性重合体、ポリエチレン系樹脂および/またはポリプロピレン系樹脂を含む相溶性重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、またはエチレン-プロピレン共重合体である請求の範囲7~10のいずれかに記載の安定化された有機高分子材料。

14. さらに硫黄系酸化防止剤および/または光安定剤とを配合してなる請求の範囲7~10のいずれかに記載の安定化された有機高分子材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/05829

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C08K5/15, C08L101/00, C08K5/13, 5/3492, 5/521

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 54-55043, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 1 May, 1979 (01. 05. 79), Claims ; page 3, lower left column, 7th line from the bottom to lower right column, line 9 (Family: none)	1-14
Y	JP, 2-225542, A (Chisso Corp.), 7 September, 1990 (07. 09. 90), Claims ; page 6, lower right column, lines 10 to 12 (Family: none)	1-14
Y	JP, 62-86036, A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 20 April, 1987 (20. 04. 87), Claims ; page 3, upper right column, line 16 to lower left column, line 15 (Family: none)	1-14
A	JP, 54-20056, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 15 February, 1979 (15. 02. 79), Claims (Family: none)	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

"A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search 24 March, 1999 (24. 03. 99)	Date of mailing of the international search report 6 April, 1999 (06. 04. 99)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
--	--------------------

Facsimile No.	Telephone No.
---------------	---------------

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/05829

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int.Cl[®] C08K5/15, C08L101/00, C08K5/13, 5/3492, 5/521

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int.Cl[®] C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-1997年
日本国登録実用新案公報 1994-1998年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 54-55043, A (三井石油化学工業株式会社), 1. 5月. 1979 (01. 05. 79), 特許請求の範囲, 第3頁左下欄第下から第7行目～右下欄第9行 (ファミリーなし)	1-14
Y	J P, 2-225542, A (チッソ株式会社), 7. 9月. 1990 (07. 09. 90), 特許請求の範囲, 第6頁右下欄第10～12行 (ファミリーなし)	1-14

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 24. 03. 99	国際調査報告の発送日 06.04.99
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JP） 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 林 美穂 印 4 J 9166

電話番号 03-3581-1101 内線 6834

C(続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 62-86036, A(住友化学工業株式会社), 20.4月.1987(20.04.87), 特許請求の範囲, 第3頁右上欄第16行~左下欄第15行(ファミリーなし)	1-14
A	J P, 54-20056, A(三井石油化学工業株式会社), 15.2月.1979(15.02.79), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14